

Helsinki 30.8.2000

10/039462

REC'D 17 NOV 2000

DPD

POT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

F1001-2004



Hakija  
Applicant

Ahlstrom Machinery Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

19991816

Tekemispäivä  
Filing date

26.08.1999

Kansainvälinen luokka  
International class

D21C

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi .

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä ja laite massan käsittelemiseksi. Erityisen hyvin keksinnön mukainen menetelmä ja laitteisto soveltuvat kemiallisen massan käsittelemiseen klooridioksidia hyväksi käyttäen  
5 käsittelyvaiheessa, jossa on pystytty optimoimaan klooridioksidin käyttö.

Tekniikan tasosta tunnetaan, että vielä pari vuosikymmentä sitten selluloosakuitususpensioita valkaistiin pääasiassa alkuainekloorilla, Cl. Tämä suoritettiin  
10 siten, että massan joukkoon sekoitettiin kylmään veteen, lämpötila max 20 °C, imeytettyä alkuaineklooria. Valkaisun annettiin sitten jatkua matalassa LC sakeudessa (sakeus tyypillisesti noin 3 – 4 %) 20 - 40 °C lämpötilassa noin 60 minuutin ajan. Pääasiassa ympäristönsuojelullisista syistä kloorin käyttöä alettiin vähentää 1980- luvulla, koska jätevesien AOX-pitoisuudesta oli tullut tärkeä  
15 ympäristönsuojelun kriteeri ja AOX-päästöjä voitiin tehokkaimmin vähentää siirtymällä alkuainekloorista klooridioksidin käyttöön valkaisussa.

Alunperin jo 40-luvulla oli huomattu, että klooridioksidi, ClO<sub>2</sub>, jota yleisessä kielenkäytössä kutsutaan myös pelkäksi dioksidiksi, on käyttökelpoinen kemikaali massan valkaisuun ja itse asiassa ainoa silloin käytössä ollut kemikaali,  
20 jolla sulfaattimassaa voitiin valkaista täyteen yli 86-90 %(ISO) vaaleuteen. Siten oli luonnollista, että näitä klooriperäisiä kemikaaleja, siis sekä alkuaineklooria että klooridioksidia, käytettiin alussa rinnakkain peräkkäisissä käsittelyvaiheissa ja jatkossa samassa käsittelyvaiheessa massan laadun parantamiseksi. Tältä  
25 ajalta saakka on peräisin se käytäntö, että yleensäkin klooria sisältävillä aineilla valkaistaessa käytettävä valkaisulämpötila on suhteellisen matala. Kloori oli aikanaan opettanut sellutehtaille, että sopiva valkaisulämpötila on noin huoneenlämpö, koska korkeammissa lämpötiloissa veteen liuotettu kloorikaasu haihtuu eikä prosessia voida hallita. Eräänä syynä prosessien vaikealle hallittavuudelle  
30 oli tehokkaiden sekoitusmenetelmien puute. Aina 70-luvulle asti korkean kloorimäärän sekoittaminen massaan ei onnistunut kuin matalassa sakeudessa

vesiliuoksessa, koska kemikaalisekoittajien toiminta oli ailahtelevaa, ja sekoitustulokset poikkesivat ratkaisevasti toisistaan eri prosessien välillä.

5 Kemikaalien sekoituksesta aiheutuva ongelma poistui käytännöllisesti katsoen kokonaan, kun korkeaintensiteettiset fluidisoivat sekoittajat tulivat markkinoille ja niitä ruvettiin käyttämään sekä MC- että LC- valkaisuvaiheissa. Samalla voitiin alkuainekloorin osalta siirtyä käyttämään vesiliuoksen sijasta kaasumaista klooria, joka liuotettiin suoraan massasuspension nesteeseen ja joka reagoi siitä massan kanssa ilman erillistä liuotusta. Parhaimillaan koko annosteltu ke-  
10 mikaali saatiin tehokkaan sekoituksen ansiosta kulutettua prosessissa loppuun.

Sekoitus on tärkeä massan valkaisun osa, jolla varmistetaan että jokaisen kuidun ympärillä on tasainen kemikaaliväkevyys. Massan laadun kannalta nähtiin klooridioksidin sekoittaminen edulliseksi kloorausvaiheeseen, ja samalla  
15 voitiin lämpötilaa kloorausvaiheessa nostaa, koska kemikaali saatiin tehokkaan sekoituksen ansiosta kulumaan loppuun hyvin nopeasti ja tasaisesti, ja dioksidilisäyksen katsottiin suojelevan massaa laatu tappioilta korkeassa lämpötilassa.

20 Koska jo 70-luvun lopulta saakka on johtavana trendinä ollut prosessien sulkeminen ja jäteveden käytön vähentäminen, on korkeamman lämpötilan käytöstä C, C/D ja D<sub>0</sub>-vaiheessa saatu etua tehtaan lämpötaseen kannalta. MC-sakeudessa suoritettavaan valkaisuvaiheeseen siirtyminen oli välttämätöntä, koska sellutehtaita alettiin varustaa nykyaikaisilla biologisilla jätevedenpuhdistuslaitteistoilla, joiden toiminnan kannalta oli oleellista veden määrän vähen-  
25 täminen ja konsentraatioiden kasvattaminen. Lopulta ympäristönsuojelullisista syistä kloorin käytöstä luovuttiin, ja ensimmäinen, tyypillisesti delignifioiva, elektrofiilinen, valkaisuvaihe on muuttunut pelkäksi dioksidivaiheeksi ns. D<sub>0</sub>- vaihe.

30 Toisin sanoen varsinkin valkaisusekvenssin ensimmäisenä vaiheena olevan klooridioksidivalkaisuvaiheen lämpötilaa on nostettu hyvin hitaasti, ennakkoloulojen poistumisen tahtiin, niin, että nykyisin tavanomainen käsittelylämpötila on

MC-sakeusvaiheissa laajalla välillä luokkaa 45 - 70°C. Vasta aivan viime vuosina, 90-luvun puolivälin tienoilla, on delignifioiva dioksidivalkaisu D<sub>0</sub> ehdotettu suoritettavan korkeammassa lämpötilassa, joissa tapauksessa käytetään kokonaan paineistettua prosessia kuitususpension veden kiehumisen estämiseksi.

- 5 Kuitenkin riskiksi on kaikissa tapauksissa koettu massan laadun heikkeneminen. Lämpötilan nostaminen prosessitekniikassa yleensä johtaa kemiallisten reaktioiden nopeutumiseen ja sitä kautta kemikaalien nopeampaan kulumiseen. Lisäksi korkeassa yli 90 °C lämpötilassa korroosiovaara kloridipitoisen nesteen läsnäollessa kasvaa. Edelleen yli 90 asteen lämpötila on hankala tehtaan lämpötaseen kannalta.

- Klooridioksidikäsittelyt jakautuvat valkaisusekvensseissä kemiallisen luonteensa perusteella kahteen erilaiseen vaiheeseen, joilla on erilaiset tarkoitusperät ja prosessiolosuhteet. Ns. D<sub>0</sub> vaihe on delignifioiva käsittelyvaihe, jonka pääasiallinen tarkoitus on massan kappaluvun alentaminen ja jonka pääreaktio on puu-
- 15 kemiallisissa julkaisuissa kuvattu elektrofiilisenä vaiheena. Koska aihetta käsittelevät julkaisut ovat pääasiassa yli 10 vuotta vanhoja, kirjallisuudessa ei juurikaan puhuta pelkästä D<sub>0</sub> vaiheesta, vaan yhdistetystä CD vaiheesta, ns. kloorauksesta, jossa dioksidia käytetään yhdessä alkuainekloorin kanssa.
- 20 Myöhemmin valkaisusekvenssissä olevat D1-, D2 -jne. -vaiheet ovat valkaisevia (brightening) vaiheita, joissa pyrkimyksenä on nostaa massan vaaleutta ja joiden kemiallinen reaktio on pääasiassa nukleofiilinen. Kirjallisuus mm. (Pulp and paper manufacture, Volume 5, Alkaline Pulping, Tappi 1989) antaa etenkin valkaiseville dioksidivaiheille hyvin selkeästi lämpötilasuositukseksi 50 - 90°C ja
- 25 käsittelyajaksi yli kaksi tuntia. Nukleofiilinen (valkaiseva) ja elektrofiilinen (delignifioiva) dioksidivaihe erotetaan kirjallisuudessa pH:n perusteella siten, että edellä mainitun pH-alue on 1,8 - 4 ja jälkimmäisen 3 -6,5. pH-alueet menevät jonkin verran päällekkäin, koska pH muuttuu käsittelyvaiheen edetessä ja koska pH-lukua säädetään sen mukaan, onko valkaisussa kaksi vai kolme dioksidivai-
- 30 hetta.

D<sub>0</sub>-vaiheen optimiolosuhteista on monissa yhteyksissä annettu ristiriitaisia käsityksiä, eikä optimaalisia olosuhteita ole kyetty aukottomasti perustelemaan. Käytännössä useimmiten valkaisu on suoritettu pH:ssa 1,8 - 3,5, edullisimmin 2,2 - 3, lämpötilassa 45 - 60°C ja viive on ollut noin 1 tunti, mutta  
 5 lämpötilan noston ei suoranaisesti ole läheskään aina voitu osoittaa tuottavan laatutappioita. Ristiriitaiset käsitykset optimiolosuhteista ovat osaltaan johtuneet sekoitustekniikan kehittymisestä. Samallakin tehtaalla D<sub>0</sub>-vaihe on saattanut toimia eri tavoin johtuen eritehoisesta sekoituksesta. Omissa tutkimuksissamme olemme havainneet, että kemikaalit kuluvat erittäin nopeasti ja lämpötilan  
 10 muuttaminen pienellä vaihteluvälillä ei kokonaisuudessaan vaikuta massan laatuun niin merkittävästi, kuin on luultu.

Klooriodioksidin annostelua käsittelyvaiheeseen on tunnetun tekniikan avulla ohjattu siten, että sekoittimelta reaktoriin menevään syöttöputkeen on järjestetty  
 15 sekä jäännöskemikaalia mittaava että massan vaaleutta indikoiva mittausanturi, joiden antaman informaation perusteella kemikaalin syöttöä on ohjattu. Laitteiston avulla on säädetty käsittelyvaiheessa tarvittavan kemikaalin määrä, mutta aika ajoin on ongelmaksi koettu antureiden antaman tiedon tulkinta vaihtelevista prosessioloista johtuen. Mittaus on teknisistä syistä suoritettu alle  
 20 puolen minuutin viiveen jälkeen itse kemikaalien sekoituksesta, jolloin kokonaisvalkaisukäsittelyn viiveestä on vielä tunnetun tekniikan mukaisissa prosesseissa tyypillisesti 30 - 60 minuuttia jäljellä. Siten on selvää, että hyvin lyhyen viiveen kuluttua sekoittimen jälkeen määritetty kemikaalijäännös ei voi antaa luotettavaa kuvaa valkaisun etenemisestä ja sen nopeudesta.

25 Suorittamissamme tutkimuksissa olemme havainneet, että, jos massan sekoitus pidetään riittävän tehokkaana, voidaan kemikaalit kuluttaa loppuun klooriodioksidivaiheessa lyhyessä reaktioajassa ja huomattavasti alhaisemmassa lämpötilassa, kuin mitä viime aikoina laajalti hyväksytty kineettinen malli (Chlorine Dioxide Delignification Kinetics and Eop Extraction of Softwood Kraft Pulp, The  
 30 Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 75, February 1997) antaisi aiheen olettaa. Suorittamissamme kokeissa saatiin jo 60 °C lämpötilassa mas-

- sasuspensioon sekoitettu klooridioksidi kulumaan muutamassa minuutissa täydellisesti, kun sekoitus oli riittävän tehokas. Massan käsittelystä saatiin yhteneviä tuloksia sekä useammassa vaiheessa tehdyissä kokeissa että yhdessä vaiheessa tehdyssä kokeessa. Kaikissa kokeissa käytettiin tehokasta laboratorioreaktoria. Vaikka lämpötilalla ei tässä yhteydessä saatukaan suoraa yhteyttä massan kappaluvun alenemaan, kemikaalijäännökseen tai massan vaaleuteen, sen merkitys on tunnettu reaktiota kiihdyttävä tekijänä tunnetun tekniikan mukaisissa installaatioissa sekä kemian peruskirjallisuudessa, ja on todennettu myös muissa laboratorioskokeissa. On kokeiden perusteella selvää, ettei lämpötilan tarvitse olla yli 85 - 90 °C nopean reaktion aikaansaamiseksi. Täten edellä mainittu kineettinen malli antaa kemikaalin kulumisesta todellisuutta hiitaamman kuvan, jos kemikaali annostellaan käyttäen voimakasta sekoitusta. Kyseiseen kineettiseen malliin johtava tutkimus on tehty laboratorio-oloissa ja kokeita ei tehty nykyisin käytössä olevilla fludisoivaan sekoitukseen mahdollisuuden antavilla laboratorioreaktoreilla. Siten kokeen kineettisessä mallissa reaktiokinetiikka on sekoituksen rajoittama, koska sekoituksen merkitystä ei voitu huomioida. Täten voidaan vetää johtopäätös, että lämpötilan nosto, sekoitustehon lisääminen ja viiveen kasvattaminen kompensoivat toinen toistaan.
- EP-B1-0 496 782 käsittelee D1- ja D2- vaiheita, jotka siis ovat valkaisevia, nukleofiilisiä käsittelyvaiheita. Julkaisun mukaan nämä vaiheet suoritetaan kaksiportaisena vaiheena, jossa ensimmäisessä vaiheessa pH on luokkaa 6.0 – 10.0 ja sekoitusaika 5 – 40 minuttia sekä toisessa vaiheessa pH on 1.9 – 4.2 ja käsittelyaika kaksi tuntia tai enemmän. Lämpötila kummassakin portaassa on noin 55 – 85 °C. Tarkoituksena julkaisussa kuvatulla kaksiportaisella käsittelyllä on saavuttaa suurempi vaaleus kuin aiemmin tietyllä klooridioksidiannostuksella tai vastaavasti päästä samaan vaaleuteen pienemmällä dioksidiannostuksella. Julkaisun mukaisessa käsittelyvaiheessa klooridioksidia ei välttämättä tarvitse lisätä ollenkaan toiseen käsittelyportaaseen, vaan julkaisun mukaan myös hapottamalla aikaansaatu matala pH riittää haluttuun lopputulokseen.

SE-C2-504 210 käsittelee monivaiheista valkaisuprosesssia, jossa klooridioksidia käytetään ainakin yhdessä vaiheessa. Julkaisun mukainen klooridioksidivaihe suoritetaan 90 – 130 asteen lämpötilassa, 0.1 – 10 bar'in ylipaineessa, 8 – 40 %:n sakeudessa reaktioajan ollessa 1 – 90 minuuttia. Julkaisun mukaan

5 kyseinen paineellinen dioksidivaihe soveltuu sekä sekvenssin alkuun että loppuun. Tässä patenttijulkaisussa kuvattu menetelmä pohjautuu Sunds Defibrator Industries AB:n tutkimukseen, jota käsittelee myös artikkeli "Advancing the Chlorine Dioxide Process, Nordén & Mellander, The 12th Sunds Defibrator International Technical Seminar, May 29. – 31. 1996, Sundsvall). Sekä em. artikkelissa että patentissa lähdetään siitä, että edullinen käsittelyaika on 15 minuut-

10 tia tai suurempi. Siten sekä patenttijulkaisussa että edellä mainitussa artikkelissa kuvatun menetelmän reaktiokinetiikka vastaa jo edellä mainitussa tutkimuksessa esitettyä kineettistä mallia, kun kineettinen malli lasketaan kyseiselle 90-130 °C lämpötilalle.

15

WO-A-98/00602 käsittelee monivaiheista valkaisuusekvenssiä, jossa lähtökoh-  
tana on edellä mainitussa patentissa SE-C2-504 210 kuvattu dioksidivaihe.  
Tätä vaihetta on jatkettu, siis ilman välillä suoritettavaa pesua, tavallaan toisella  
käsittelyportaalla, jossa alaspäin virtaavassa tornissa sekä massan käsittely-  
20 painetta että lämpötilaa on alennettu, jolloin massassa olevat klooridioksidijäämät erottuvat mainitun alaspäin virtaavan tornin kaasufaasiin, josta ne ovat poistettavissa.

Siten edellä esitetyistä tekniikan tason julkaisuista on tullut tunnetuksi sekä

25 kuuma että paineistettu dioksidivaihe. Samoin myös kaksiportainen, joskin nimienomaan nukleofiiliseen valkaisuun tähdätty, klooridioksidivaihe on tunnettu. Osittain julkaisut pyrkivät myös käytettävän klooridioksidin määrän pienentämiseen ja valkaisu tapahtuman tehostamiseen. Kuitenkin näihin päämääriin pyritään ainoastaan joko lämpötilaa kohottamalla tai järjestämällä valkaisu vaihe

30 kaksiportaiseksi. Kaikille edellä siteeratuissa julkaisuissa kuvatuille prosesseille on kuitenkin ominaista, että dioksidivaihe on joko pitkäkestoinen, luokkaa tunti tai enemmän, tai sitten hyvin kuuma ja paineistettu, jolloin korkean lämpötilan ja

paineistuksen katsotaan antavan mahdollisuuden hieman lyhyemmän reaktioajan käyttöönotolle. Missään julkaisussa ei kuitenkaan kehoteta suorittamaan elektrofiilistä klooridioksidikäsitelyä muutaman minuutin käsittelyajalla ennalta tunnetussa matalassa lämpötilassa.

5

Suorittamissamme tutkimuksissa olemme kuitenkin havainneet, että tekniikan tason mukaisista menetelmistä löytyy monia heikkouksia, joita parantamalla klooridioksidivaiheen käyttötaloudellisuus voidaan tuoda aivan uudelle tasolle. Näissä tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuihin ei ole esimerkiksi huomioitu sekoituksen merkitystä reaktion nopeuttajana ja toisaalta lämpötilaa ei ole käytetty aktiivisena parametrina kemikaalin kulutuksen ohjaamiseksi. Lisäksi tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuihin dioksidikäsitely on tehty matalaintensiteetisellä sekoituksella suoritettujen laboratoriotestien perusteella, joten sekoituksen vaikutusta ei ole ymmärretty. Toisaalta, vaikka fluidisoivia sekoit-  
 10 timia onkin käytetty, niiden antaman sekoitustehon etua ei kokeissa ole osattu käyttää hyväksi.

15

Eräs esillä olevan keksinnön pääasiallisista pyrkimyksistä on minimoida klooridioksidin kulutus kuitenkin tinkimättä käsittelyn tehosta ja lopputulok-  
 20 sesta.

20

Eräänä toisena tavoitteena on pienentää  $D_0$ -vaiheessa tarvittavien laitteistojen kokoa ja sitä kautta tehtaan investointeja. Tekniikan tason mukaiset  $D_0$ -vaiheet on suoritettu suhteellisen pitkällä käsittelyajalla, joka vaatii suhteellisen suuri-  
 25 kokoisen käsittelytorin, joka puolestaan on sekä tilaa vievä että etenkin kustannuksia synnyttävä investointi, koska klooridioksidin syövyttävyyden takia torni on useimmiten rakennettava tiilivuorattuna, titaanista tai korroosiota kestävästä erikoisteräksestä.

25

Eräänä kolmantena tavoitteena on parantaa vaiheen prosessitekniistä säädettävyyttä, jolloin massan annetaan olla kosketuksissa kemikaalien kanssa vain sellaisissa oloissa, joissa valkaisu-  
 30 kemikaalia käytetään reaktioon, ja korottaa

30



lämpötilaa vain niin paljon, kuin tarvitaan valkaisureaktion ohjaamiseksi kestävänsä sen ajan, joka massalta kuluu sen virratessa sekoittimen ja reaktioastian poiston välisenä matkan. Täten reaktiota säädetään aktiivisesti lämpötilalla.

5

Eräänä neljäntenä tavoitteena on optimoida sekoituksen määrän ja tarvittavan reaktoritilavuuden suhde siten, että varmistamalla tehokas sekoitus valkaisureaktio saadaan loppuun lämpötilassa 50 - 85 °C, ja estää samalla lämpötaseen kannalta epäedullisen korkea lämpötila. Tavoitteena on alhaista lämpötilaa käyttämällä alentaa vaiheen korroosioriskiä.

10

Eräänä viidentenä tavoitteena on suodoksen kierrätyksen yhteydessä minimoida massan kosketus reaktiotuotteiden kanssa haitallisten sivureaktioiden estämiseksi. Suorittamissamme kokeissa olemme havainneet, että klooridioksidia kuluu sivureaktioihin esimerkiksi dioksidivaiheeseen D<sub>0</sub> joko ruskean massan pesusta tai happivaiheesta tulevassa kuitususpensiossa olevan COD:n kanssa. Toisin sanoen klooridioksidi ei ainoastaan reagoi kuitujen ligniinin kanssa, vaan myös suspension nestefaasissa olevan orgaanisen aineksen kanssa.

20

Vielä eräänä lisätavoitteena on pienentää dioksidikäsittelyssä tunnetusti syntyvien toksisten kloorattujen fenolihdisteiden määrää. Näiden fenolihdisteiden on todettu syntyvän samalla, kun dioksidi reagoi käsittelyssä syntyvän tai massasulpussa olevan orgaanisen aineksen kanssa. Toisin sanoen reagoidessaan kuitususpension nestefaasiin liunneen orgaanisen kiintoaineen kanssa klooridioksidi muodostaa näitä kloorattuja fenolihdisteitä. Keksintömme koskee käsittelymenetelmää, jossa klooridioksidin reaktiot nestefaasin orgaanisten sivutuotteiden, ts. COD:lla mitattavien orgaanisten aineiden kanssa on minimoitu.

25

30

Jotta sellutehtaan aiheuttamaa ympäristökuormaa voidaan vähentää, halutaan nimenomaan valkaisusta tulevan jäteveden määrää vähentää. Silloin on

useassa tunnetun tekniikan mukaisessa teollisessa installaatiossa päädytty käyttämään kuvion 1 mukaista mukaista laitteistoratkaisua. Kuitenkin jo laitteis-  
toratkaisua tehtäessä on tiedetty, että reaktiotuotteiden kierrättäminen käsit-  
telytornia seuraavalta pesurilta suodoksen mukana takaisin massasuspension  
5 joukkoon alentaa valkaisuvaiheen lopussa massan vaaleutta ja nostaa kemi-  
kaalien kulutusta valkaisun aikana. Tämä on todettu myös omassa tut-  
kimuksessamme, jossa massaa käsiteltiin sekä kierrätetyllä suodoksella että  
puhtaalla vedellä. Massan vaaleus D<sub>0</sub>-vaiheessa aleni kierrätetyllä suodoksella  
tehdyissä valkaisuissa 2 - 5 % (ISO) vaaleusyksikköä puhtaalla vedellä laimen-  
10 nettuun verrattuna.

Samansuuntaisen tutkimustulokseen päätyivät myös jo aiemmin siteeratun ki-  
neettisen mallin laatijat tutkimuksessaan, jossa tietyn ajan jälkeen massan  
vaaleus alkoi laskea ensimmäisessä klooraus/klooridioksidivaiheessa. Vaaleu-  
15 dessa korkein taso oli tutkimuksen mukaan saavutettavissa juuri sillä hetkellä,  
kun kemikaalit olivat tutkimuksen mukaisissa oloissa kuluneet loppuun. Koska  
jäljelle massasuspensioon oli jäänyt vain vaiheen reaktiotuotteita, oli helppo ha-  
vaita D<sub>0</sub>-vaiheen reaktiotuotteiden haitallinen vaikutus vaaleuden kehittymiselle.  
Tämä sama havainto pätee sekä kierrätyksestä peräisin oleville reaktiotuotteille  
20 että reaktiotuotteille, jotka jäävät massan joukkoon silloin, kun reaktiota ei enää  
kemikaalien loppumisen vuoksi jatketa.

Näistä kahdesta, siis sekä omasta että ulkopuolisesta, tutkimuksesta voidaan  
havaita, että vaaleuden kehittymiselle on haitallista sekä se aika, jonka massa  
25 on kosketuksissa reaktiotuotteiden kanssa että reaktiotuotteiden määrä. Tämän  
ongelman ratkaisemiseksi dioksidivaiheen viive eli aika kemikaalin syötöstä  
massan seuraavaan pesuun olisi pystyttävä säätämään vain niin pitkäksi kuin  
massan ligniinin pilkkoutumisen osalta on tarpeellista ts. valkaisukemikaalin  
loppuun kulumiseen saakka, ja valkaisu tulisi keskeyttää siinä vaiheessa, kun  
30 kemikaalit ovat kuluneet loppuun. Tällöin saadaan minimoitua se aika, jonka  
massa on kosketuksissa kierrätetyn valkaisu-suodoksen kanssa ja siten myös  
vaaleustappiot alenevat pienimmiksi mahdollisiksi. Haitalliset sivureaktiot

kulkevat käytännössä itse pääreaktion suhteen hieman jäljessä, sillä sivureak-  
 tiot vaativat alkaakseen reaktiotuotteiden läsnäoloa nestefaasissa. Kun itse  
 pääreaktiota valkaisukemikaalien kanssa voidaan aktiivisesti hallita reaktion  
 lämpötilaa säätämällä, myös haitallisten sivureaktioiden määrä eli kyseisille  
 5 reaktioille käytettävissä oleva aika saadaan vähenemään minimiin. Tämä on  
 oleellista aina D<sub>0</sub>-vaiheessa, mutta erityisen oleellista se on silloin, kun valkaisu  
 tehdään siten, että jo alkuperäisen sulpun laimentamiseen on käytetty suodo-  
 sta, joka on peräisin samasta D<sub>0</sub>-vaiheesta. Tällöin tämän kierrätyksen haittojen  
 minimoimiseksi on viive D<sub>0</sub>-vaiheessa säädettävä lyhyeksi.

10

Suorittamiemme tutkimusten mukaan lyhyellä dioksidivaiheella ja voimakkaalla  
 sekoituksella suodoksen läsnäollessa voidaan massalla D<sub>0</sub>-E-valkaisussa, jossa  
 E on alkalivaihe, saavuttaa vaaleustaso, joka on hyvin lähellä puhtaalla vedellä  
 tehtyjä valkaisuja. Koska vaaleus on kehittynyt hyvin D<sub>0</sub>-vaiheen reaktiotuottei-  
 15 den läsnäollessa, voidaan massan käsittelyaikaa lyhentämällä vähentää myös  
 vaaleusmenetystä vaiheessa, jossa valkaisun reaktiotuotteita on mukana. Tämä  
 on luonnollista, koska tutkimuksissa on osoitettu pidentyneen reaktioajan ai-  
 heuttavan massan vaaleuden putoamisen silloin, kun kemikaalit ovat jo kulu-  
 neet loppuun.

20

Suorittamissamme tutkimuksissa on myös havaittu happivaiheesta peräisin ole-  
 van orgaanisen aineksen tarvitsevan tietyn valkaisukemikaaliväkevyyden, en-  
 nenkuin valkaisukemikaalit kuluvat orgaanisen aineen hapettamiseen. Tämä  
 kemikaalien kuluminen loppui kokeissamme käytännöllisesti katsoen kokonaan  
 25 siinä vaiheessa, kun kemikaaliväkevyyden nesteessä oli 2 g/l aktiiviklooria. Siten,  
 jos halutaan vähentää valkaisukemikaalin kulumista reaktioihin suodoksen or-  
 gaanisen aineksen kanssa, on dioksidoväkevyyden pidettävä suhteellisen matala-  
 nana. Tarvittaessa klooridioksidia on mahdollista annostella massan joukkoon  
 useassa vaiheessa. Tällöin klooridioksidin väkevyyden nestefaasissa pysyy suht-  
 30 eellisen matalana ja dioksidi reagoi vain massassa olevien ligniiniyhdisteiden  
 kanssa. Mm. näihin tavoitteisiin on päästy valkaisuvaiheella, jossa käsittelyt on  
 ketjutettu siten, että klooridioksidi annostellaan massan joukkoon tarvittaessa

useammassa portaassa ja siten toistaen samanlainen massan käsittely useamman kerran peräkkäin. Vaikka käsittelyiden väliin on jätettävä viivettä, viive kemikaalin riittävän kulumisen saavuttamiseksi voi typistyä vain muutaman sekunnin mittaiseksi olosuhteista riippuen.

5

Muut esillä olevan keksintömme mukaiselle menetelmälle ja laitteelle tunnusmerkilliset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

- Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää ja laitteistoa selitetään yksityiskohtaisemmin viittaamalla oheisiin kuvioihin, joista
- 10 kuvio 1 esittää kaavamaisesti kokeissamme simuloitun prosessin laitteistojärjestelyä,
- kuvio 2 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritetyn kuitususpension nestefaasin COD-pitoisuuden eri valkaisuvaiheissa suodoksen kierrätys-
- 15 kertojen funktiona,
- kuvio 3 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritettyä kuitususpension vaaleuden muuttumista eri valkaisuvaiheissa suodoksen kierrätyskertojen funktiona,
- kuvio 4 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritetyn kuitususpension nestefaasin COD-pitoisuuden erilaisilla dioksidiväkevyyksillä suodoksen
- 20 kierrätyskertojen funktiona,
- kuvio 5 esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistoratkaisua klooridioksidikäsittelyn suorittamiseksi, ja
- kuvio 6 esittää keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaista
- 25 laitejärjestelyä klooridioksidikäsittelyn suorittamiseksi.

- Kuvio 1 esittää kaavamaisesti kokeissa simuloitun prosessin laitteistojärjestelyä, johon kuuluu pesulaite 10, puristin, pesuri tai vastaava, jolla kuvataan sitä käytännön tilannetta, että edeltävästä käsittelyvaiheesta tulevasta mas-
- 30 sasta, ts. joko keiton jälkeisestä lajittelusta ja pesusta tulevasta massasta, tai myös lisäksi happivalkaistusta tai otsonikäsittelystä massasta, joita kaikkia nimitetään jatkossa ruskeaksi massaksi, poistetaan olennainen osa siinä olevasta

vedestä keitossa tai happivalkaisussa syntyneine reaktiotuotteineen pois. Pesulaitteen 10 jälkeen, etenkin jos pesulaite on puristin, massa laimennetaan positiossa 12 MC sakeuteen ennen sen johtamista sekoittimelle 16. Edelleen on edullista lämmittää massa haluttuun lämpötilaan ennen sekoitinta 16. Massa  
5 voidaan lämmittää joko pesulaitteen 10 pesuvettä hyväksikäyttäen tai pesulaitteen jälkeen jollakin sopivalla tavalla. Lämmitys voidaan hoitaa esimerkiksi suoraan laimennusnesteellä, erillisessä syöttösäiliössä tai erillisellä höyrylämmittimellä 14, edullisesti suoralla höyrylämmityksellä. Klooridioksidia sekoitetaan lämmitetyn ja laimennetun massan joukkoon sekoittimella 16. Sekoitimella 16 on mahdollista myös sekoittaa massan joukkoon alkalia tai happoa  
10 massan pH:n säätämiseksi käsittelylle sopivaan arvoon. Paitsi ennen sekoitinta 16 on massaa mahdollista joissakin tapauksissa lämmittää haluttaessa myös vaistoehdoisesti sekoittimen 16 jälkeen esimerkiksi epäsuoralla lämmönvaihtimella. Tarvittaessa suoritettua laimennuksen, lämmityksen, edullisesti höyrylämmityksen, ja klooridioksidin sekoituksen jälkeen massa johdetaan käsittelyastiaan 18, josta massa edelleen johdetaan pesulaitteeseen 20, edullisesti  
15 laitteiston syöttöpumpun (ei esitetty) paineella.

Edellä kuviossa 1 esitettyä laitteistoa simuloitiin laboratoriossa keksintöämme  
20 tutkittaessa siten, että laimennukseen 12 tuotiin jatkuvasti massaerä, joka vastasi ominaisuuksiltaan ruskean massan pesusta tavanomaisesti saatavaa massaa. Ruskealla massalla ymmärretään, kuten jo edellä mainittiin, tässä pestyä ja lajiteltua tai pestyä, lajiteltua ja happivalkaistua tai pestyä, lajiteltua ja otsonikäsiteltyä kemiallista massaa. Koska ruskean massan pesu suoritetaan tyyppillisesti puristinta hyväksikäyttäen, tuotiin massa laimennukseen puristimen poistosakeudessa, joka tyyppillisesti on noin 30%. Ensimmäisellä kerralla  
25 puhtaalla vedellä noin kymmenen prosentin tasolle suoritettua laimennuksen jälkeen klooridioksidia lisättiin massan joukkoon voimakkaan sekoituksen valitessa olennaisesti koko sen ajan, jona dioksidia lisättiin. Lopuksi massa valkaistiin laboratoriolaitteistolla palauttaen aina pesutapahtumasta, joka vastaa  
30 kuvion 1 pesuria 20, massaa sakeutettaessa erotettu suodos takaisin laimennusnesteeksi uudelle valkaistavalle massaerälle, joka toimenpide siten vastaa

laimennusta 12 pesurin 10 jälkeen. Koska haluttiin tarkastella nimenomaan pesusuodosta jatkuvan takaisinkiertätyksen aikana, otettiin pesusuodoksesta aina sen jokaisesta kierrätyskerrasta näyte, josta määritettiin orgaanisen kiintoaineksen määrä sitä kuvaavalla analyysillä ns. COD:lla (mg/l). Näitä valkaisuja tehtiin lukuisa joukko kierrättämällä edellä kuvatulla tavalla pesurin omaa suodosta. Lopputuloksena havaittiin valkaisun oman suodoksen takaisinkiertätyksen alentavan valkaisutulosta usealla vaaleusyksiköllä, jolloin reaktiotuotteiden olemassaolo D<sub>0</sub>-vaiheessa johtaa valkaisutuloksen heikkenemiseen koko sekvenssin lopussa (Fig. 2). Kokeessamme käytettiin sekvenssiä D<sub>0</sub>-EP-D1.

Kuviossa 2 esitetään loppuvaaleuden heikkeneminen reaktiotuotteiden lisääntymisen seurauksena valkaisuusekvenssissä D<sub>0</sub>-EP-D1. Kuvion vaaka-akseli esittää, kuinka monta kertaa suodos D<sub>0</sub>-vaiheen päättävästä pesuvaiheesta on kierrätetty takaisin D<sub>0</sub>-vaihetta edeltävään laimennukseen. Kuviosta huomataan, että suodoksen takaisinkiertätykertojen lukumäärä, eli tässä tapauksessa D<sub>0</sub>-käsittelyn reaktiotuotteiden esiintymiskertojen lukumäärä valkaisu vaiheissa alentaa massan vaaleutta ja sitä kautta luo tarpeen lisätä haluttuun vaaleustaan tähtäävään valkaisuun tarvittavien kemikaalien määrää. Koska valkaisujen viive on sama, on valkaisun reaktiotuotteiden konsentraatiolla tässä tapauksessa merkittävä rooli vaaleutta alentavasti. Kuviosta 2 huomataan vielä, että reaktiotuotteiden lisääntyminen ei niinkään vaikuta D<sub>0</sub>-vaiheen jälkeiseen vaaleuteen, vaan vasta EP- ja D1- vaiheiden jälkeiseen vaaleuteen, joka pahimmillaan laskee yli 10 ISO yksikköä.

Kuviossa 3 on esitetty COD:n lisääntyminen suodoksen kierrätyskertojen funktiona kolmevaiheisessa D<sub>0</sub>-EP-D1 valkaisuissa, kun kaikki vaiheet on simuloitu kuvion 1 mukaisesti. Toisin sanoen missään vaiheessa massaa ei ole pesty välillä, vaan massasta on puristettu suodos pois ja massa on seuraavaa vaihetta varten laimennettu kyseisestä seuraavasta vaiheesta aiempaa massaerää puristettaessa saadulla puristussuodoksella. Huomattavaa on että ensimmäisessä D<sub>0</sub>-vaiheessa COD-pitoisuus nousee kuituspension nestefaasissa merkittävästi, mutta ei lisäännä paljoakaan käsittelykertojen määrän kasvaessa,

joten dioksidi hapettaa ja siten kuluttaa  $D_0$ -vaiheessa COD-analyysillä mitattavissa olevaa orgaanista ainesta. Tämä tarkoittaa sitä, että  $D_0$ -vaiheessa vallitsevissa olosuhteissa klooridioksidi hapettaa epäselektiivisesti sekä massassa että suodoksessa olevaa orgaanista ainetta. Muissa valkaisuvaiheissa ilmiö ei ole yhtä merkittävä ja COD- pitoisuuden kasvu jatkuu nestefaasissa pidempään. Toisaalta epäpuhtauksien määrän kasvu nestefaasissa alentaa myös saavutettua loppuvaaleutta.

Kuviossa 4 esitetään, kuinka happivaiheesta eli ruskean massan käsittelystä peräisin olevaa suodosta on käsitelty klooridioksidiliuoksella valkaisuolosuhteissa. Tuloksista havaitaan, että, kun valkaisukemikaalin väkevyys alussa on ollut hyvin korkea, on valkaisukemikaali reagoinut suodoksen COD:n kanssa niin, että suodoksen COD-pitoisuus ei ole päässyt kohoamaan lähestulkoon ollenkaan kierrätyskerroista riippumatta. Tätä kuvaa kuvion 4 kolmesta käyrästä alin. Toisaalta kokeissamme havaittiin, että valkaisukemikaalin väkevyyden ollessa suodoksessa 2 g/l aktiiviklooriksi laskettuna ei klooripitoinen kemikaali ole juuri ollenkaan aktiivinen happivaiheen suodoksen kanssa, vaan nestefaasin COD-pitoisuus voi nousta suhteellisen vapaasti (ylin käyrä). Kuvion 4 kolmas käyrä edustaa kemikaalin väkevyyttä 2.5 g/l aktiiviklooriksi laskettuna, jolloin COD-pitoisuuden voidaan huomata nousevan jo jonkin verran eli käytännössä kloorikemikaalin aktiivisuus happivaiheen suodoksen suhteen on jo laskenut suhteellisen merkittävästi. Tämä puoltaa klooridioksidivaiheen järjestämistä siten, että valkaisukemikaalin väkevyyden ei anneta nousta merkittävästi yli 2,5 g/l suodoksessa yhden käsittelyvaiheen tai -portaan aikana.

Siten keksintömme kohdistuu myös erilaisiin tapoihin ajaa valkaisuprosesseja erään edullisen suoritusmuodon osalta niin, että dioksidin väkevyys käsiteltävässä kuitususpensiossa pysyy alle 2.5 g/l, edullisesti alle 2.0 g/l laskettuna aktiivikloorina. Suorittamissamme kokeissa olemme lisäksi todenneet, että käsittelyajan reaktioaстиassa tulisi olla alle 10 minuuttia, edullisesti alle 7.5 minuuttia, edullisemmin alle 5 minuuttia. Massan lämpötilan tulisi kokeidemme perusteella olla yli 40°C, jolloin luonnollisesti lämpötila ja käsittelyaika

ovat kääntäen verrannollisia toisiinsa, eli lämpötilan ollessa korkea voi käsittelyaika olla lyhyempi ja päinvastoin. pH:n puolestaan tulisi olla välillä 1.5 – 5.5 , edullisesti välillä 2.... 4.

- 5 Toinen koe, jolla klooridioksidiväkevyyden raja-arvoa haettiin, on esitetty taulukossa 1.

### Taulukko 1

Alkupeäinen liuos: O<sub>2</sub>-vaiheen liuos, COD 14800 mg/l  
Liuoksen klooridioksidikäsittelyn tulokset

annosteltu akt Cl, g	liuos ml	Lopussa akt Cl, g/l	COD lopussa
0,3	500	0,24	14800
3	500	1,85	10700
6	500	2,02	7300
9	500	1,93	5600

- Taulukossa esitetty koe suoritettiin niin, että happivaiheen suodoksen, jonka  
10 COD pitoisuus oli 14800 mg/l, joukkoon annosteltiin klooridioksidia 0.3 – 9 g/l aktiivikloorina mitattuna. Lopuksi määritettiin sekä COD että jäännösdiksidin määrä. Koetuloksista nähdään, että dioksidiannoksilla 3 g/l ja yli liuoksen COD on pienentynyt ja jäännösdiksidin määrä on kuitenkin jäänyt tasolle 2 g/l.
- Toisin sanoen myös tämä koe tukee jo aiemmin esitettyä teoriaa, että diok-  
15 sidiväkevyyden aktiivikloorina laskettuna tulisi olla alle 2,5 g/l, edullisesti alle 2,0 g/l, jotta dioksidi ei kuluisi epätoivottaviin reaktioihin COD:n kanssa.

### Esimerkki 1

- Seuraavassa taulukossa on esitetty lyhyellä valkaisuvaiheella D<sub>0</sub>-EP tehtyjä  
20 klooridioksidivalkaisukokeita, jonka tulokset on määritetty aina samanlaisen alkaliuuttovaiheen jälkeen. Kokeissa 1 – 7 on käytetty korkeaintensiteettisellä sekoituksella varustettua laboratorioreaktoria, jossa on automaattiset annostelulaitteet. Vertailun vuoksi on esitetty vastaavan muovipussissa matalaintensiteettisellä sekoituksella tehdyn valkaisukokeen tulokset (koe 8). Kokeiden jälkeen  
25 massasta määritettiin aina jäännöskemikaalipitoisuus, jolla haluttiin varmistaa se, että dioksidi oli kulunut loppuun valkaisureaktioissa kaikissa kokeissa.



Taulukko 2DO-stage

Consistency 10%, amount of softwood pulp 135 g , Kappa 16.7, Viscosity 1108, Brightness 35,5

5									
	Code	Injection	Dilution	Temp °C	D dose kg/adt	Time min	Kappa (after E-stage)	Visco	Brightness
	1	100%	water	60	38.41	5	3.2	1027	57.4
10	2	100%	water	70	38.41	5	3.3	1036	57.2
	3	100%	water	85	38.41	5	3.4	1030	57.7
	4	50+50	water	70	38.41	3+3	3.3	1019	57.2
	5	50+50	water	85	38.41	3+3	3.4	992	58.1
15	6	50+50	D <sub>0</sub> clean	70	38.41	2+2	3.3	1007	55.3
	7	50+50	D <sub>0</sub> clean	85	38.41	3+3	3.5	964	56.4
	8	100%	water	60	38.41	45	4.0	1042	57.9

20

Kokeissa 1 – 3 käytettiin laimennusnesteenä puhdasta vettä, klooridioksidi 38.41 kg/adt annosteltiin yhdellä kertaa intensiivisen sekoituksen vallitessa käsittelyajan ollessa 5 minuuttia ja ainoastaan lämpötilaa muutettiin, jotta saataisiin selville lämpötilan kohotuksen vaikutus lopputulokseen. Kuten tulokset kertovat, lämpötilan vaikutus massan vaaleuteen tai kappalukuun ei ole mitenkään merkittävä. Itse asiassa sekä kappaluvun että vaaleuden määrittystulosten erot eri kokeiden välillä jäävät mittatarkkuuden rajoihin.

30 Kokeet 4 ja 5 suoritettiin muuten samoin kuin edellä paitsi, että dioksidi annosteltiin kahdessa vaiheessa siten, että kummankin vaiheen käsittelyaika oli 3 minuuttia. Lämpötilaa muutettaessa kappaluvussa ei havaittu oleellista muutosta ja vaaleusmuutoskin jäi alle yhden ISO yksikön.

35 Kokeissa 6 ja 7 laimennukseen käytettiin dioksidikäsittelyn suodosta, kemikaali annosteltiin kahdessa vaiheessa ja käsittelyaika kummassakin vaiheessa oli

kokeessa 6 kaksi minuuttia ja kokeessa 7 kolme minuuttia. Lämpötilaa kohotettiin kokeiden välillä 70 asteesta 85 asteeseen. Edelleenkin sekä kappaluku että vaaleus pysyivät käytännöllisesti katsoen samoina. Huomionarvoista on, että sen enempää 50 % pidempi käsittelyaika kuin 15 astetta korkeampi lämpötilakaan eivät tuoneet selvästi erottuvaa parannusta kokeen 7 tuloksiin.

Koe 8, joka suoritettiin muovipussissa, vastaa lähinnä koetta 1, johon nähden ainoana erona klooridioksidin sekoitustavan lisäksi on se, että kokeessa käytetty käsittelyaika, 45 minuuttia, on kineettisen teorian lämpötilassa 60 astetta suoritettavalle dioksidikäsittelylle antama aika. Lopputulokset näyttävät, että kappaluku jää vähän heikommaksi kuin keksintömme mukaista menetelmää soveltavissa kokeissa 1 – 7. Vaaleudessa päästään keskimäärin samaan kuin keksintöämme simuloivissa kokeissa.

Yhteenvetona tuloksista havaitaan, että kemikaali (klooridioksidi) saadaan voimakasta sekoitusta hyväksikäyttäen kulumaan loppuun kineettistä mallia huomattavasti lyhyemmässä ajassa ja alle 85 - 90 °C lämpötilassa suoritettussa koesarjassa laatutappiot viskositeetillä (scan standardimenetelmä) mitattuna eivät ole merkittäviä ja johtuvat pääosin laboratoriolaitteissa esiintyvistä pitkityneestä sekoituksesta.

### Esimerkki 2

Esimerkin 1 kokeissa 1 – 7 käytettyyn laboratorioreaktoriin syötettiin 130 g sakeudeltaan 10 % olevaa massaa, jonka kappaluku oli 39,7. Tämän massan joukkoon annosteltiin klooridioksidia 60 kg/adt, sekoitettiin hyvin ja reaktion annettiin jatkua kolmen minuutin ajan 60 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen massasta määritettiin klooridioksidijäämä, joksi saatiin 0.2 kg/adt. Toisin sanoen yli 50 % aiemman esimerkin kokeissa käytettyä dioksidimäärää suurempi dioksidiannos kului käytännöllisesti katsoen kokonaan kolmessa minuutissa.

Esimerkin 2 kokeen perusteella on odotettavissa, että teollisessa mittakaavassa pystytään hyvin käsittelemään ruskeaa massaa jopa luokkaa 70 – 80 kg/adt

olevilla määrillä klooridioksidia alle 90 °C lämpötilassa, ja saattamaan delignifiointi olennaisesti päätökseen alle kymmenessä minuutissa, edullisesti muutamassa minuutissa. Toisin sanoen edellä viitattuun kineettiseen malliin verrattuna selviydytään noin kymmenesosassa mallin antamasta ajasta. Käytännössä  
 5 tämä on suoraan siirrettävissä reaktioastian kokoon, joksi nykyisen suuri-kokoisen tornin sijasta riittää mahdollisesti pelkkä putkireaktori.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisen käsittelyastian, joka joissakin tapauksissa voi olla pelkkä putki, lopussa tai jälkeen on kemikaalijännöstä mittaava anturi. Kun kemikaalien annostus on tehty massan ligniinipitoisuuden ja vaaleusindikaattorin avulla, kemikaalien jäännöksen avulla  
 10 säädetään prosessin lämpötila sellaiseksi, että koko kemikaaliannos saadaan kulutettua massasuspensiossa käsittelyastian koon ja linjan tuotannon määräämässä käsittelyajassa.

15 Edellä kuvatussa säätötavassa lämpötila on aktiivinen parametri kemikaalien kulutuksen varmistamiseksi ja käsittelyajan optimoimiseksi. Tämän keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan tehdä näin, koska viive kemikaalien sekoituksen ja prosessin päättymisen välillä on lyhyt. Koska kemikaalien sekoitus on  
 20 tutkimustemme mukaan prosessin kannalta oleellinen osa nopean reaktion varmistamista, on prosessi varustettu yhdellä tai useammalla tehokkaalla kemikaalisekoittimella. Siten kemikaalit on mahdollista sekoittaa esimerkiksi kahden peräkkäin putkilinjaan asennetun sekoittimen avulla.

25 Keksintömme erään jatkosuoritusmuodon oleellisena osana on prosessin ohjaaminen lämpötilalla siten, että koko prosessin annetaan olla kosketuksissa kemikaalien kanssa vain niin lyhyen ajan, kuin on välttämätöntä valkaisukemikaalien kulumisen kannalta. Tunnetussa tekniikassa prosessiolosuhteet on määriteltty niin varman päälle (lähinnä jo useammassa yhteydessä aiemmin vii-  
 30 tatun kineettisen mallin mukaisesti), että kemikaali kuluu loppuun paljon ennen tornin huippua, ja loppuvaiheessa on jäljellä valkaisukemikaalilla käsitelty massa reaktiotuotteiden kanssa. Tämä antaa mahdollisuuden massan laatutap-

pioille, etenkin massan vaaleuden alenemiselle sivureaktioiden jatkuessa pitkään ennen massan valkaisuvaiheen päättymistä eli massan joutumista persurille/puristimelle. Keksintömme mukainen menetelmä antaa mahdollisuuden aktiivisesti säätää valkaisureaktio jatkumaan koko reaktorin viiveen ajaksi, mutta estää sen jatkuminen tasolle, jossa valkaisukemikaali on jo loppunut ja jolloin laatutappioita alkaa syntyä ilman valkaisukemikaalin antamaa positiivista valkaisuvaikutusta.

Kuviossa 5 esitetään keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukainen laitteisto klooridioksidivalkaisuvaiheen  $D_0$  suorittamiseksi. Siihen kuuluu korkeaintensiteettinen, edullisesti ns. fluidisoiva, sekoitin 30, jolla massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia ja tarvittaessa joko happoa tai alkalia pH:n säätämiseksi sopivaksi. Sekoittimen 30 läheisyyteen dioksidivaiheen  $D_0$  yhteyteen, edullisesti ennen sekoitinta 30, on järjestetty lämmitin, joka voi olla esimerkiksi suora tai epäsuora höyrylämmitin 32. Kemikaalin sekoituksen ja lämmityksen jälkeen massa ohjataan reaktioastiaan, eli käsittelytomiin 34. Tornin 34 jälkeen massasta määritetään jäämämittauksella 36 klooridioksidijäännös, jonka perusteella on mahdollista, ja itse asiassa tarkoitus, keksinnön tässä suoritusmuodossa tarvittaessa säätää massan lämpötilaa, edullisesti ennen massan syöttöä ensimmäiseen sekoitimeen 30. Mikäli massassa on dioksidia jäljellä reaktioastian 34 jälkeen kohotetaan lämpötilaa lämmittimellä 32 ja tarkistetaan käsittelyvaiheen viiveen jälkeen, onko dioksidia enää jäljellä. Mikäli dioksidi puolestaan on kulunut loppuun voidaan yrittää alentaa lämpötilaa käsittelyajan tarpeen kasvattamiseksi. Tällä toimenpiteellä on mahdollista varmistaa, että koko käsittelyaika käytetään hyödyllisen valkaisureaktion suorittamiseen. Samalla minimoidaan se aika, jonka massa on kosketuksissa reaktiotuotteiden kanssa. Jäämämittauksesta 36 massa virtaa tässä suoritusmuodossa toiselle sekoittimelle 38, jossa syötetään uusi annos klooridioksidia ja tarvittaessa pH:n säätöön tarvittavaa kemikaalia. Sekoittimen 38 yhteyteen on järjestetty toinen lämmitin 40, jolla on mahdollista kohottaa toisen käsittelyportaan lämpötilaa, jos niin katsotaan tarpeelliseksi. Tämän jälkeen massa johdetaan

toiseen käsittelyastiaan eli -torniin 42, josta massa johdetaan edelleen pesurille 44.

Dioksidijäämä mitataan erään edullisen tavan mukaan siten, että ikäänkuin tavoitearvona pidetään jotakin pientä dioksidimäärää, johon prosessia säätämällä yritetään päästä. Tällöin säätöä ohjaavana arvona on suhteellinen jäännös eli tavoitearvon ja mittausarvon erotus.

Lämmitys voidaan tehdä myös paitsi edellä kuvatuilla höyrylämmitystavoilla kemikaalisekoituksen läheisyydessä lämmittämällä massaa matalapainehöyryllä ennen massan pumppausta valkaisuvaiheeseen, lämmittämällä laimentavaa suodosta tai lämmittämällä edellisen pesurin syrjäyttävää pesunestettä. Kaikilla tavoin saadaan samankaltainen tulos, jos lämpötilan mittausta on järjestetty ja liitetty säätöpiiriin. Siten lämmitysmenetelmä ei ole oleellinen, vaan lämpötilan säädön tulee vain olla aktiivinen ja lämpötila tulee voida säätää halutulle välille. Toisin sanoen jäämämittaukselta lähtötietonsa saava säätö voi kohdistua paitsi lämmönlähteenä käytettävän höyryn määrään, myös laimennukseen käytettävän suodoksen tai pesurin pesunesteen lämmityksen tasoon.

Edellä kuvattuun laitteistoon ja erityisesti sen yhteydessä käytettävään säätöjärjestelmään liittyy edullisesti jonkinasteinen prosessori, joskin myös manuaalista säätöä voidaan käyttää, joka ohjaa klooridioksidijäännöksen perusteella esimerkiksi lämmittimeen 32 menevän höyryn määrää. Säätötapoja voidaan ajatella ainakin kaksi. Ensimmäisessä tavassa jäämämittauksen ilmaisema klooridioksidi käsitellyssä massassa ainoastaan ohjaa enemmän tehoa massan lämmitykseen, esimerkiksi enemmän höyryä lämmittimeen. Järjestelmään on edullista lisätä viivekytkentä siten, että dioksidilöydös jäämämittauksessa aiheuttaa välittömästi tietyn lämmitystehon noston, jota pidetään vakiona ainakin valkaisuprosessin keston ajan niin, että lämmityksen aiheuttama muutos ehtii jäämämittaukselle saakka. Tämän jälkeen jäämämittauksen tulos arvioidaan uudelleen ja suoritetaan tarvittaessa muutoksia lämmityksen tehoon.

Toinen tapa on oikeastaan jatkoa edelliselle siinä mielessä, että lisättäessä säätöjärjestelmään jonkin verran logiikkaa, on järjestelmä mahdollista "opettaa" säätämään itseänsä optimaalisesti. Toisin sanoen järjestelmän hakiessa edellä kuvatulla tavalla optimaalisia lämmityksen tehonlisäysarvoja suhteessa

5 klooridioksidijäämään on mahdollista tallettaa prosessorin muistiin "oikeaan osuneet" klooridioksidijäämä – tehonlisäysparit, jolloin jatkuvassa ajossa säätöjärjestelmä pystyy hoitamaan lämmityksen ohjauksen nopeasti ilman "hakemista". Luonnollisesti järjestelmän "opetusvaiheessa" lämmitystehon

lisäykset tulee tehdä suhteellisen pienin portain. Tällöin ei ole vaaraa siitä, että

10 lämpötilaa olisi nostettu liiallisesti, mikä johtaisi siihen, että valkaisureaktio loppuisi liian aikaisin ja massa saisi liikaa aikaa reagoida valkaisureaktioiden reaktiotuotteiden kanssa.

Vielä on mahdollista, jos niin halutaan tai katsotaan jatkokokeiden perusteella

15 tarpeelliseksi ottaa huomioon säätölogiikassa myös massan lämpötila. Toisin sanoen lämpötehon lisäys ei olisi aivan suoraan riippuvainen ainoastaan klooridioksidijäämästä, vaan myös jonkin verran esimerkiksi lämpötilan säädön jälkeisestä tai jäämämittauksen aikaisesta massan lämpötilasta.

20 Kun edellä kuvattua prosessilaitteistoa halutaan käyttää mahdollisimman optimaalisella tavalla, se toimii siten, että ensimmäiseen käsittelyportaaseen eli sekoittimelle 30 annostellaan klooridioksidia niin, että sen väkevyydeksi kuitususpensiossa tulee alle 2.5 g/l, edullisesti alle 2.0 g/l aktiivikloorina laskettuna. Useimmiten tämä annostelu voidaan suorittaa aivan laskennallisesti suhteessa

25 massavirtaan, koska klooridioksidin kulkeutuminen vastavirtaan prosessia seuraavien pesuvaiheiden suodoksista on käytännöllisesti katsoen kokonaan estetty. Valkaisuvaiheen torni tarkoittaa prosessimielessä sekoituksen jälkeistä viivettä, joka voi olla myös esimerkiksi putki tai putken laajennus. Valkaisuvaihe ja sen jälkeinen viive on prosessissa mitoitettu tietylle tuotannolle, jolloin pro-

30 sessin säädettävyyden kannalta on massan poistoyhteeseen edullisesti järjestetty jäännösmittaus, jonka perusteella voidaan ohjata, paitsi massan lämmitystä ennen reaktioastiaan syöttöä, myös syötettävän klooridioksidin määrää

niin, että jäännös pysyy, erään ajotavan mukaan, käytännöllisesti katsoen nollassa. Erään toisen ajotavan mukaan tornin poiston jäännösmittauksella ohjataan toiseen sekoittimeen syötettävän massan lämpötilaa niin, että, mikäli ensimmäisessä tornissa massan joukkoon on jäänyt jonkin verran reagoimatonta dioksidia, ei jäännös toisen tornin jälkeen jää haitallisen korkeaksi.

Kuviossa 6 esitetään vielä keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukainen valkaisulaitteisto. Kuvion 6 suoritusmuoto poikkeaa kuviossa 5 esitetyistä suoritusmuodosta itse asiassa ainoastaan siinä suhteessa, että kuviossa 6 prosessilaitteistoon kuuluu kolme peräkkäistä käsittelytornia. Laitteistoratkaisu johtuu pääasiassa siitä, että  $D_0$  vaiheessa voi olla tarpeen alentaa kappalukua eli massan ligniinipitoisuutta enemmän kuin kahdessa tornissa pystytään saavuttamaan keksinnön mukaisilla matalilla dioksidiväkevyyksillä. Tällöin on järkevää jakaa klooridioksidiansios kolmeen olennaisesti saman suuruiseen osaan niin, että dioksidiväkevyyks kaikissa torneissa pysyy alle edellä annetun raja-arvon ja toisaalta kemikaali saadaan kulumaan tasaisesti.

Luonnollisesti on selvää, että yksinkertaisimmillaan monia keksinnön etuja saavutetaan jo laitteistolla, joka käsittää kuvion 5 esittämästä laitteistosta ainoastaan ensimmäisen reaktioastioan 36 massan laimennus- ja lämmityslaitteineen 32, kemikaalin syöttölaitteineen 30, dioksidin jäännösmittauksineen 36 sekä pesulaitteineen 44. Tälläkin laitteistolla pystytään optimoimaan massan käsittelyaika klooridioksidilla sellaiseksi, että massa ei joudu olemaan yhtään liikaa tekemisissä reaktiotuotteiden kanssa.

Siten on selvää, että keksinnön mukainen valkaisuprosessi muuntuu kulloisesakin tilanteessa tarvittavaan kappaluvun laskuun pelkästään käsittelytornien määrää muuttamalla. On muuten huomattava, että, vaikka kyseessä nyt näyttäisikin olevan laiteteknisesti kallis ratkaisu, asia on täysi päinvastainen. Jos lähdetään siitä, että tekniikan tason mukaiset dioksidikäsittelyt vaativat 0.5 – 1 tunnin käsittelyaikoja, oli ne suoritettava suurikokoisissa muuratuissa valkaisu-  
torneissa. Tiilimuurattu torni, tavanomaisen metallisen tornin sijasta, vaaditaan

klooridioksidin voimakkaan syövyttävyyden takia. Nyt kuitenkin, kun kyseessä voi olla vain noin luokkaa 1 – 10 minuuttia oleva käsittelyaika tullaan toimeen olennaisesti pienemmällä käsittelyastialla, joka voisi olla vaikkapa lasikuituinen tai standardiputkesta valmistettu, aikaisempiin torniratkaisuihin verrattuna, pi-  
5 enehkö säiliö, jonka valmistuskustannukset samoin kuin myös rakennus, asen-  
nus, eristys ja instrumentointikustannukset ovat ainoastaan murto-osa tekniikan tason mukaisten muurattujen tornien vastaavista kustannuksista.

Kun massan reaktiot voidaan suorittaa käytännöllisesti katsoen yhdessä sul-  
10 jetussa tilassa aina pesulaitteelle asti, on prosessissa silloin eliminoitu kaasui-  
maiset emissiot, ja siten tunnetun tekniikan mukaisissa vaiheissa käytössä  
olevia hönkien keräilyjärjestelmiä ei tarvita. Tämä säästää investointikustan-  
nuksia, mutta on myös ilmansuojelullisesti edullinen ratkaisu.

15 Kuten edellä esitetystä huomataan, on kehitetty uudenlainen tekniikan tason  
mukaisten menetelmien ja laitteistojen haittapuolia ja ongelmia poistava ja rat-  
kaiseva klooridioksidivalkaisumenetelmä ja –laitteisto, jolle ominaiset piirteet  
käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista. Siten on selvää, että edellä on vain  
esitetty muutamia keksinnön edullisia suoritusmuotoja, joilla ei millään muotoa  
20 haluta rajoittaa keksinnön suojapiiriä vaatimuksissa esitetystä.



## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä massan käsittelemiseksi klooridioksidilla, jossa menetelmässä massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia ja näin saatu seos  
5 syötetään käsittelyastiaan, tunnettu siitä, että olennaisesti käsittelyastiassa suoritettun käsittelyn jälkeen massasta mitataan dioksidijäämä, jota käytetään säätämään jotakin valkaisureaktion nopeuteen vaikuttavaa parametria, kuten esimerkiksi lämpötilaa, painetta tai sekoittimen pyörintänopeutta.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidijäämän perusteella ohjataan sekoittimelta käsittelyastiaan tulevan massan lämpötilaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidijäämän perusteella ohjataan käsittelyn lämpötilaa niin, että käsittelykemi-  
15 kaali kuluu olennaisesti loppuun käsittelyn aikana.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittelyaika on alle 10 minuuttia, -lämpötila välillä 40 – 90 °C ja pH välillä 1.5 –  
20 5.5.
5. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidia annostellaan noin 10 – 80 kg/adt, edullisesti 10 – 50 kg/adt
- 25 6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidikäsitteily suoritetaan lämpötilassa 40 – 90 °C, alle 5 minuutin käsittelyajassa ja pH:ssa 1.5 – 5.5.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  
30 klooridioksidin sekoitus suoritetaan korkeaintensiteettisellä fluidisoivalla sekoittimella.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massaa lämmitetään joko ennen klooridioksidin sekoittamista, sen aikana tai sen jälkeen ja että lämmitystä ohjataan mainitun klooridioksidijäämän perusteella.
- 5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötilaa säätämällä ohjataan klooridioksidin valkaisureaktio kestämään olennaisesti sekoittimelta käsittelyastian poistoon kestävän viiveen ajan.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittely suoritetaan useassa käsittelyportaassa.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittelyaika kussakin käsittelyastiassa eli kussakin käsittelyportaassa on alle 10 minuuttia, -lämpötila välillä 40 - 90°C ja pH välillä 1.5 – 5.5.
- 15 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidivaihe on kaksiportainen ja että klooridioksidia annostellaan kuhunkin käsittelyportaaseen noin 5 –25 kg/adt.
- 20 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsiteltävä massa on keiton jälkeen lajiteltua ja pestyä tai lajiteltua, pestyä ja happivalkaistua tai lajiteltua, pestyä ja otsonikäsiteltyä massaa.
- 25 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kyseinen dioksidikäsitely on voimakkaasti ligniiniä poistava valkaisuvaihe D<sub>0</sub>.
- 30 15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidin sekoitukseen käytetään korkeaintensiteettistä sekoitinta ja että voimakkaalla sekoituksella kompensoidaan lämpötilaa, jolloin dioksidikäsitely suoritetaan tavanomaista matalammassa lämpötilassa.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidin väkevyys kuitususpensiossa on olennaisesti kautta koko käsittelyn alle 2.5 g/l laskettuna aktiivikloorina.

## (57) Tiivistelmä

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan käsittelemiseksi. Erityisen hyvin keksinnön mukainen menetelmä soveltuu kemiallisen massan käsittelemiseen klooridioksidia hyväksi käyttäen käsittelyvaiheessa, jossa on pystytty optimoimaan klooridioksidin käyttö.

(Fig. 5)

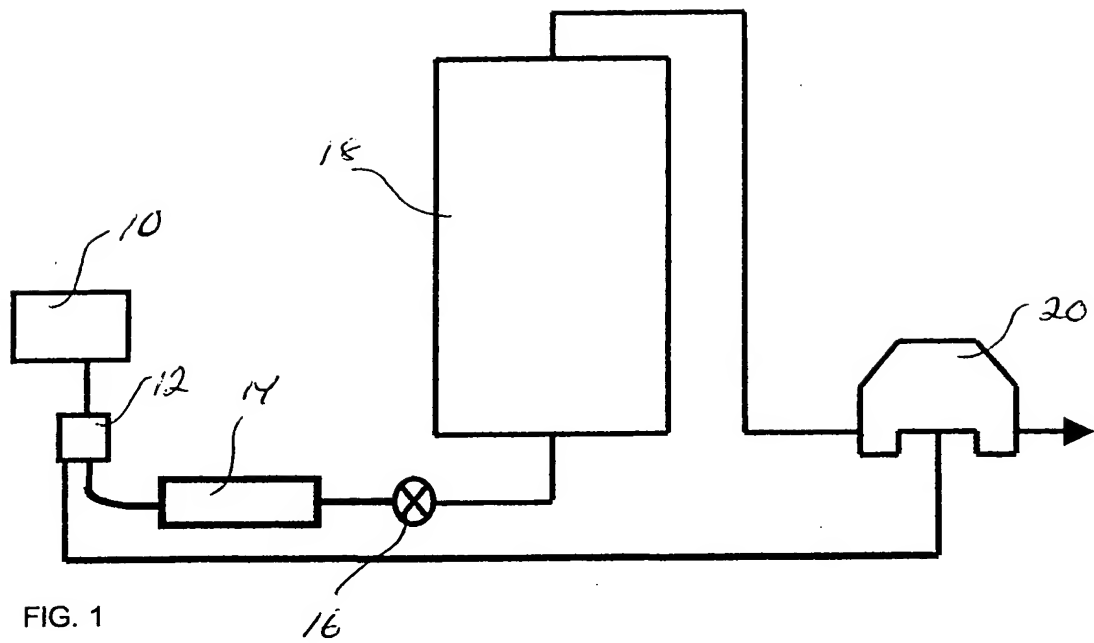


FIG. 1

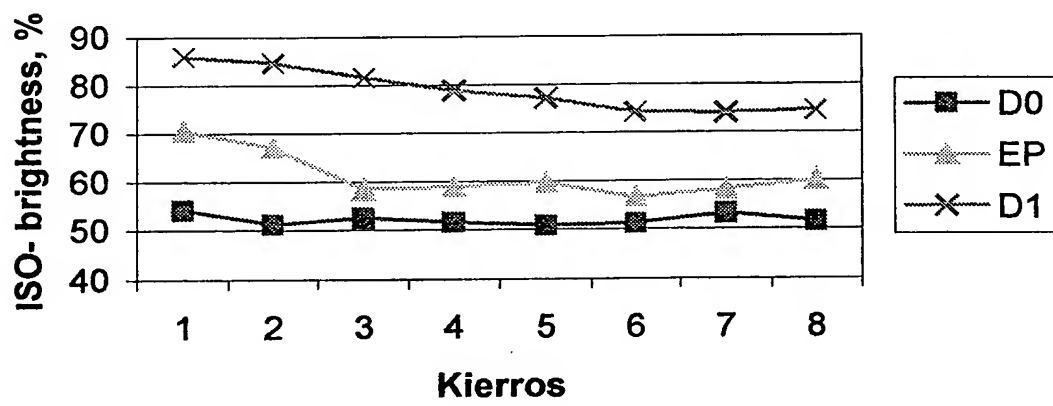


FIG. 2

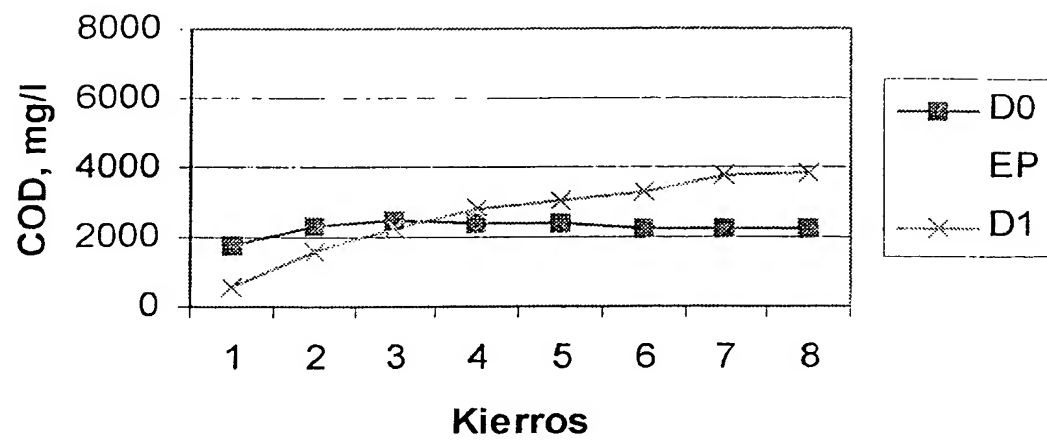


FIG. 3

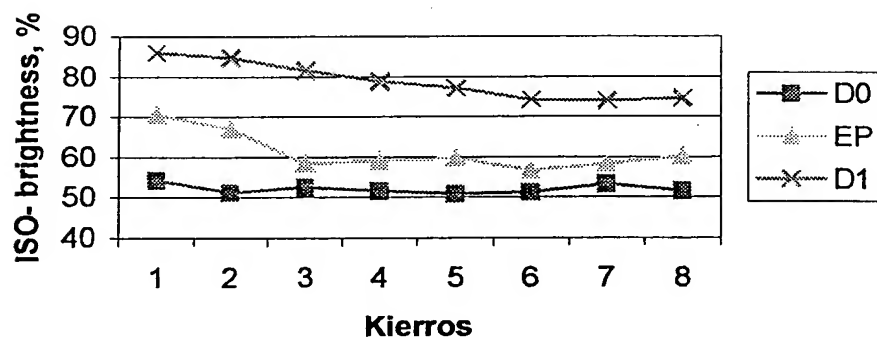


FIG. 4

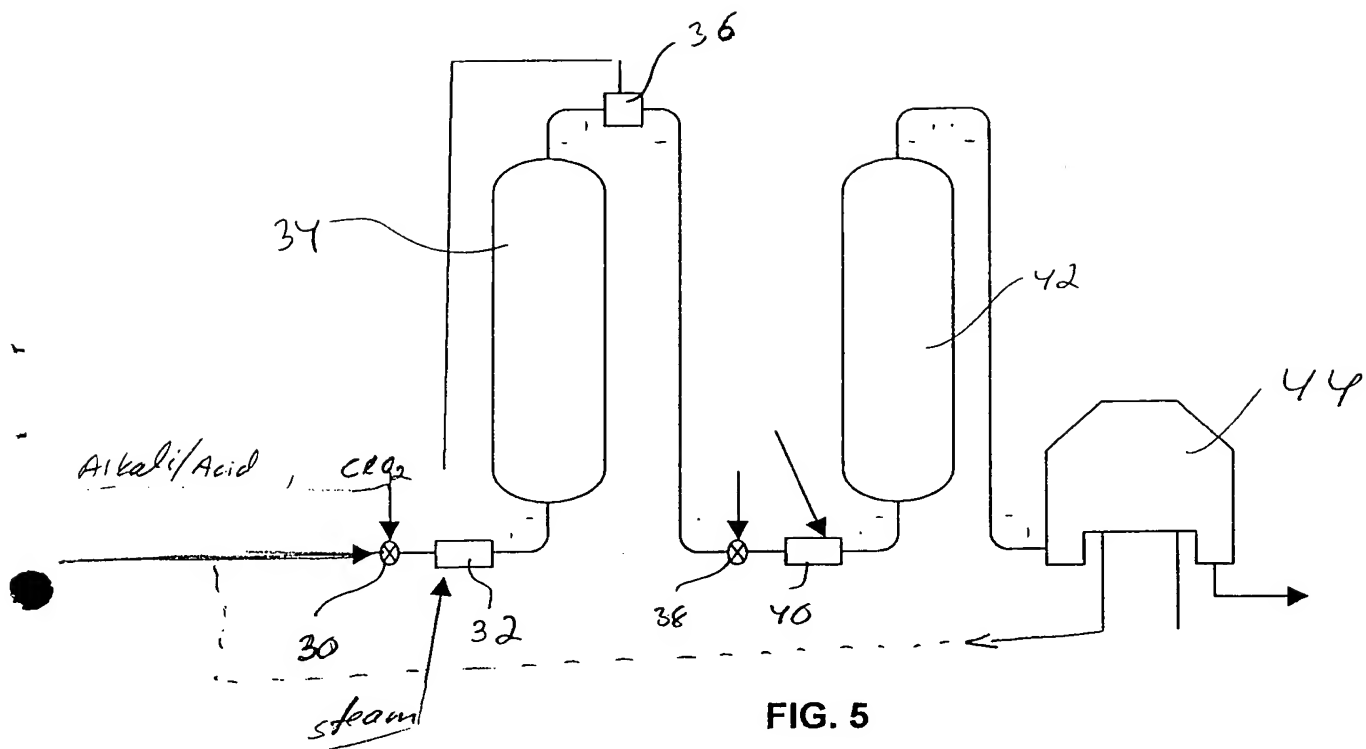


FIG. 5

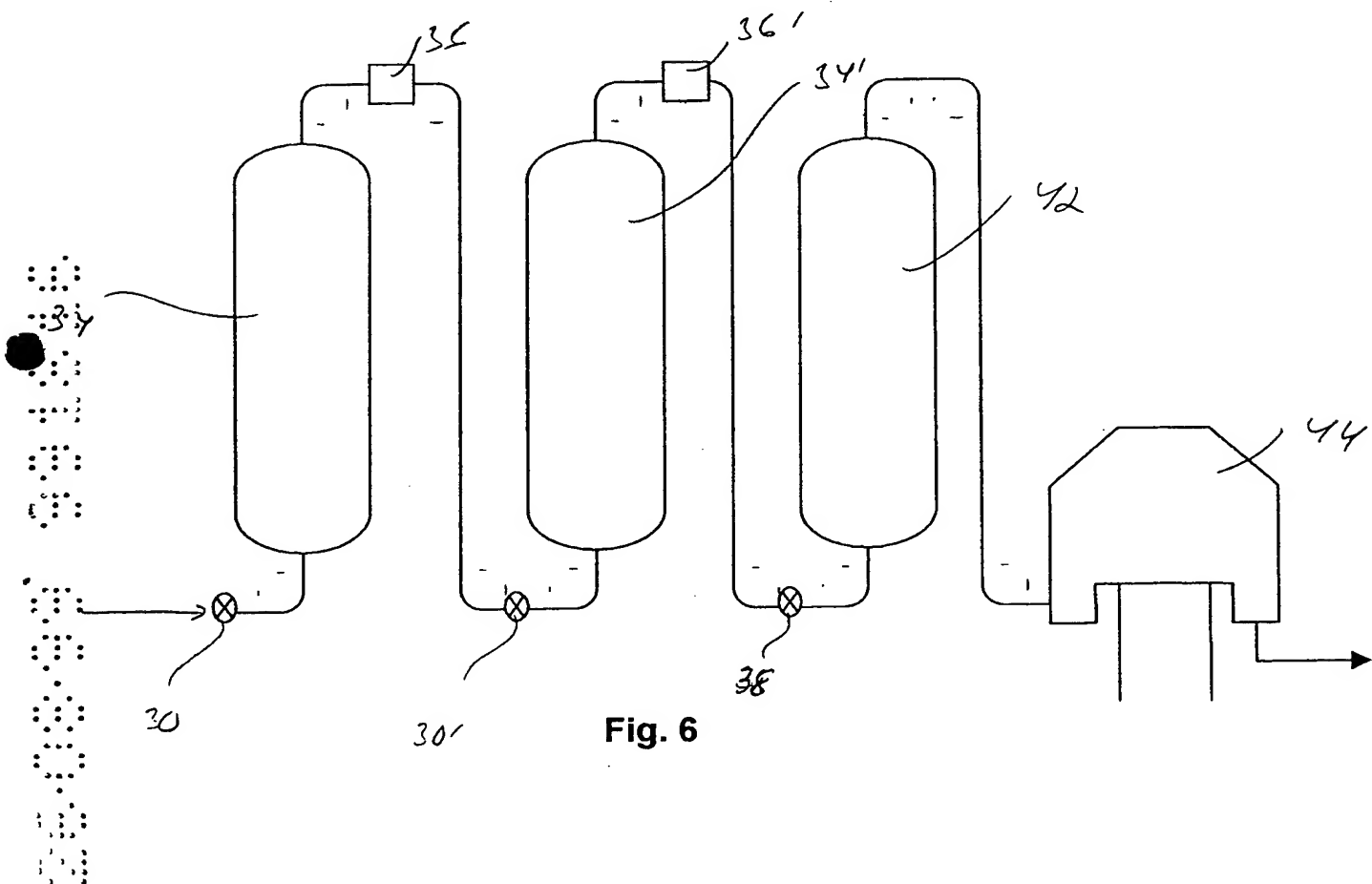


Fig. 6

